

Д.М. Фреїк<sup>1</sup>, Я.С. Яворський<sup>1</sup>, С.І. Мудрий<sup>2</sup>, Ц.А. Криськов<sup>3</sup>

## Структура і термоелектричні властивості парофазних конденсатів систем Pb-Sb-Te, Pb-Bi-Te на скляних підкладках

<sup>1</sup>Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: freik@pu.if.ua

<sup>2</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 79005, Україна

<sup>3</sup>Кам'янець-Подільський національний університет імені Івана Огієнка,  
вул. Огієнка, 61, м. Кам'янець-Подільський, 32300, Україна, e-mail: fizkaf@ua.fm

Представлено результати АСМ- досліджень процесів структуроутворення та термоелектричних властивостей парофазних конденсатів легованого Sb і Bi плюмбум телуриду, а також твердих розчинів PbTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, осаджених на підкладках із полірованого скла. Встановлено вплив часу осадження  $\tau = (3-75)$ с (товщини конденсату) на особливості формування окремих наноутворень та зміну термоелектричних параметрів. Показано, що основним механізмом зародження є Фольмера-Вебера із утворенням окремих нанокластерів та реалізацією процесів нуклеації, агрегування та коалесценцій. Виявлено значний донорний вплив домішок Sb і Bi та «гігантські» значення коефіцієнтів Зеєбека  $S=(800-1400)$  мкВ/К твердих розчинів. Запропоновано кристалохімічні механізми процесів легування та утворення твердих розчинів для досліджуваних конденсатів. Вказано на домінування заміщення домішками катіонних вузлів кристалічної ґратки PbTe ( $Sb^{2+} \rightarrow Sb_{Pb}^{2+}$ ,  $Bi^{3+} \rightarrow Bi_{Pb}^{3+}$ ).

**Ключові слова:** плюмбум телурид, парофазний конденсат, легування, тверді розчини, структура, термоелектричні властивості.

Стаття постуила до редакції 10.01.2014; прийнята до друку 15.03.2014.

### Вступ

Телуриди металів другої (Pb) та п'ятої (Sb, Bi) підгрупи Періодичної таблиці PbTe, Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> та Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> – ефективні термоелектричні матеріали для середньої температурної області (500-750) К (PbTe) та при кімнатних температурах ~300К (Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>) [1,2]. Тверді розчини на їх основі, у значній мірі розширюють температурний інтервал функціонування термоелектричних пристроїв у сенсі перекриття інтервалу від 300 К до 500 К, а також покращують самі характеристики матеріалів [1-3]. Відзначені можливості і привертають особливу увагу як дослідників, так і інженерних працівників у галузі термоелектрики.

Що стосується тонких плівок і наноструктур, то вони розв'язують ряд питань мікро- і наноелектроніки, пов'язаних із створенням мініатюрних термоелектричних генераторів електричної енергії та холодильних пристроїв спеціального призначення для інтегральної техніки, медицини та наукових досліджень [4]. При цьому на перший план виступають технологічні проблеми, пов'язані із отриманням конденсатів із наперед заданим комплексом властивостей: структурний

стан, термоелектричні параметри. Зауважимо, що серед відомих парофазних методів отримання конденсатів: молекулярно-променевої епітаксії, «гарячої стінки», газодинамічного потоку пари технології відкритого випаровування у вакуумі є найбільш оправданими як із точки зору простоти їх реалізації, широких можливостей впливу факторів вирощування на властивості тонких плівок і наноструктур, так і економічності [5].

У циклі наших попередніх робіт вже висвітлені результати що відносяться до вивчення паро фазних конденсатів досліджуваних сполук на підкладках із слюди [6, 7], ситалу [8, 9] та поліамідної стрічки типу ПМ-1 [10]. Пропонована робота стосується тонко пліткових структур на основі легованого сурмою і вісмутом плюмбум телуриду PbTe:Sb, PbTe:Bi та твердих розчинів PbTe – Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, PbTe – Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, осаджених на поліроване скло.

### I. Методика експерименту

Плівки для дослідження отримували осадженням пари синтезованого матеріалу у вакуумі на попередньо підготовлені підкладки із полірованого скла. Температура випарника під час осадження

складала  $T_E=970$  К, а температура підкладок  $T_P=470$  К, які були оптимальними згідно із попередніх досліджень. Товщину плівок задавали часом осадження у межах  $\tau = (3-75)$  с в одному технологічному циклі без розгерметизації вакуумної установки, та вимірювали за допомогою мікроінтерферометра МІІІ-4. Для випаровування використовували наперед синтезований матеріал – леговані сполуки PbTe:Bi з вмістом Bi 1 ат.% і PbTe:Sb із вмістом Sb 0,25 ат.% та тверді розчини складів  $PbTe - (3 \text{ мол. \%}) Sb_2Te_3$  і  $PbTe - (1 \text{ мол. \%}) Bi_2Te_3$ .

Вимірювання електричних параметрів плівок проводилось на повітрі при кімнатних температурах у постійних магнітних полях. Вимірюваний зразок мав чотири холлівські і два струмові контакти. В якості омичних контактів використовували плівки срібла. Струм через зразки складав  $\approx 1$  мА. Магнітне поле було напрямлене перпендикулярно до поверхні плівок при індукції 1,5 Тл.

Отримані зразки досліджувались методами атомно-силової мікроскопії (АСМ) Nanoscope 3a Dimension 3000 (Digital Instruments USA) у режимі періодичного контакту. Вимірювання проведені в центральній частині зразків з використанням серійних кремнієвих зондів NSG-11 із номінальним радіусом закруглення вістря до 10 нм (NTOMDT, Росія). За результатами АСМ досліджень крім технології поверхні та профілограм у програмі WSxN 4.0 Develop 10/4 визначено розміри нанокристалів у латеральному напрямку, висоту та шорсткість їх поверхонь.

## II. Експериментальні результати

### 2.1. Структура конденсатів.

Структурні характеристики парофазних конденсатів визначаються як температурами випаровування ( $T_E$ ) наважок синтезованих сполук, температурою осадження (підкладок) ( $T_P$ ), так і часом осадження пари (товщиною конденсату) ( $\tau(d)$ ), видом підкладок та інше [6]. Відзначені технологічні фактори і впливають як на механізми зародження і росту, так і на розміри, форму та організацію окремих наноутворень [7].

Щодо анонсування механізмів зародження парофазних конденсатів, то можливі три варіанти їх реалізації. Так, зокрема, за механізмом Франка-Вандер-Мерве утворюються двовимірні кластери, що розростаються і зливаються між собою утворюють суцільні моношари. Цей механізм реалізують в основному при гомоепітаксії. Гетероепітаксія за механізмом Фольмера-Вебера пов'язана із утворенням зразу трьохвимірних окремих зародків наноструктур на поверхні субстрату. Проміжним між відзначеними двома є механізм Странскі-Крастанова, який передбачає на початкових етапах осадження утворення так званого змочуючого шару з подальшим ростом пірамідальних наноструктур за рахунок зняття пружних деформацій.

У нашому випадку, за умов чітко сформованих окремих наноутворень згідно АСМ – досліджень

Таблиця 1.

Технологічні фактори осадження та основні морфологічні характеристики парофазних конденсатів PbTe:Sb(Bi), PbTe:Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>(Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>), одержаних на підкладках із полірованого скла при температурі випаровування  $T_E = 970$ К та температурі осадження  $T_P = 470$ К.

Зразки №	Матеріал	Час осадження $\tau$ , с	Середня висота зерен $h_{cp}$ , нм	Середній горизонтальний діаметр зерен при 60% від макс. висоти $D_{cp}$ , нм	Середньоквадратична шорсткість $S_q$ , нм
1	PbTe:Bi	75	72	147	30
2	PbTe:Bi	60	34	78	11
3	PbTe:Bi	45	25	69	8,7
4	PbTe:Bi	30	4,9	59	1,5
5	PbTe:Sb	75	35	108	9,9
6	PbTe:Sb	60	29	157	13
8	PbTe:Sb	30	13	98	4,7
9	PbTe+Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	75	24	225	14
10	PbTe+Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	60	25	255	9,2
11	PbTe+Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	45	12	108	4,1
15	PbTe+Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	7	2	78	0,9
16	PbTe+Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	3	1,8	69	0,6
17	PbTe+Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	75	69	333	19
18	PbTe+Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	60	41	225	15
19	PbTe+Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	45	21	196	8,6
20	PbTe+Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	30	6	137	2,9
23	PbTe+Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	7	2,8	39	0,6

Структура і термоелектрині властивості парофазних конденсатів систем Pb-Sb-Te, Pb-Bi-Te на скляних підкладках

(рис. 1; рис. 2) домінує механізм зародження Фольмера-Вебера при всіх досліджуваних технологічних факторах осадження ( $T_B$ ,  $T_{II}$ ,  $\tau$ ) на поліроване скло та хімічних складів систем Pb-Sb-Te, Pb-Bi-Te. При цьому мають місце реалізація етапів нуклеації нової фази на початкових стадіях осадження пари, яка є основним джерелом зростання ступеня покриття поверхні субстрату (рис. 2, а). На етапі агрегування нуклеація нових наноутворень припиняється, а адсорбовані на поверхні молекули беруть участь у рості вже сформованих структур (рис.2, б). На етапі коалесценції має місце злиття і, внаслідок цього, зменшення щільності нанокластерів: остаточно нанокристаліти стикаються і утворюються вже сформований «суцільний» конденсат (рис. 2, в).

Результати АСМ- досліджень вказують, що при оптимальних значеннях  $T_B$  та  $T_{II}$  збільшення часу осадження в досліджуваному інтервалі  $\tau = (3-75)$ с мають місце зміни як форми і розмірів окремих нанокластерів, так і їх поверхневої щільності відповідно (рис. 1, рис. 2). При цьому, якщо на

початкових етапах осадження формуються достатньо однорідні структури (рис. 2, а), то вже на більш пізніх стадіях росту має місце переважання утворення окремих наноутворень значних розмірів (рис.2, б).

Іншою характерною особливістю процесу формування наноструктур є переважання майже на порядок величини їх латеральних ( $D_{CF}$ ) розмірів над висотою ( $h_{CF}$ ) (табл.). Що стосується зміни самих розмірів  $D_{CF}$  і  $h_{CF}$  від часу осадження  $\tau$ , то має місце чітке їх збільшення з часом осадження пари на підкладках, тобто ростом товщини конденсату (табл.; рис. 1; рис. 2). Зокрема, за часу осадження  $\tau = (3-75)$ с для PbTe:Bi -  $D_{CF}=(59-147)$ нм,  $h_{CF}=(4,9-72)$ нм; для PbTe:Sb -  $D_{CF}=(98-168)$ нм,  $h_{CF}=(13-35)$ нм. За часу осадження  $\tau = (3-75)$ с відповідні середні розміри нанокристалітів змінюються у наступних межах для конденсатів PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>:  $D_{CF}=(30-333)$ нм,  $h_{CF}=(1,8-25)$ нм; PbTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>:  $D_{CF}=(69-255)$ нм,  $h_{CF}=(1,8-25)$ нм.

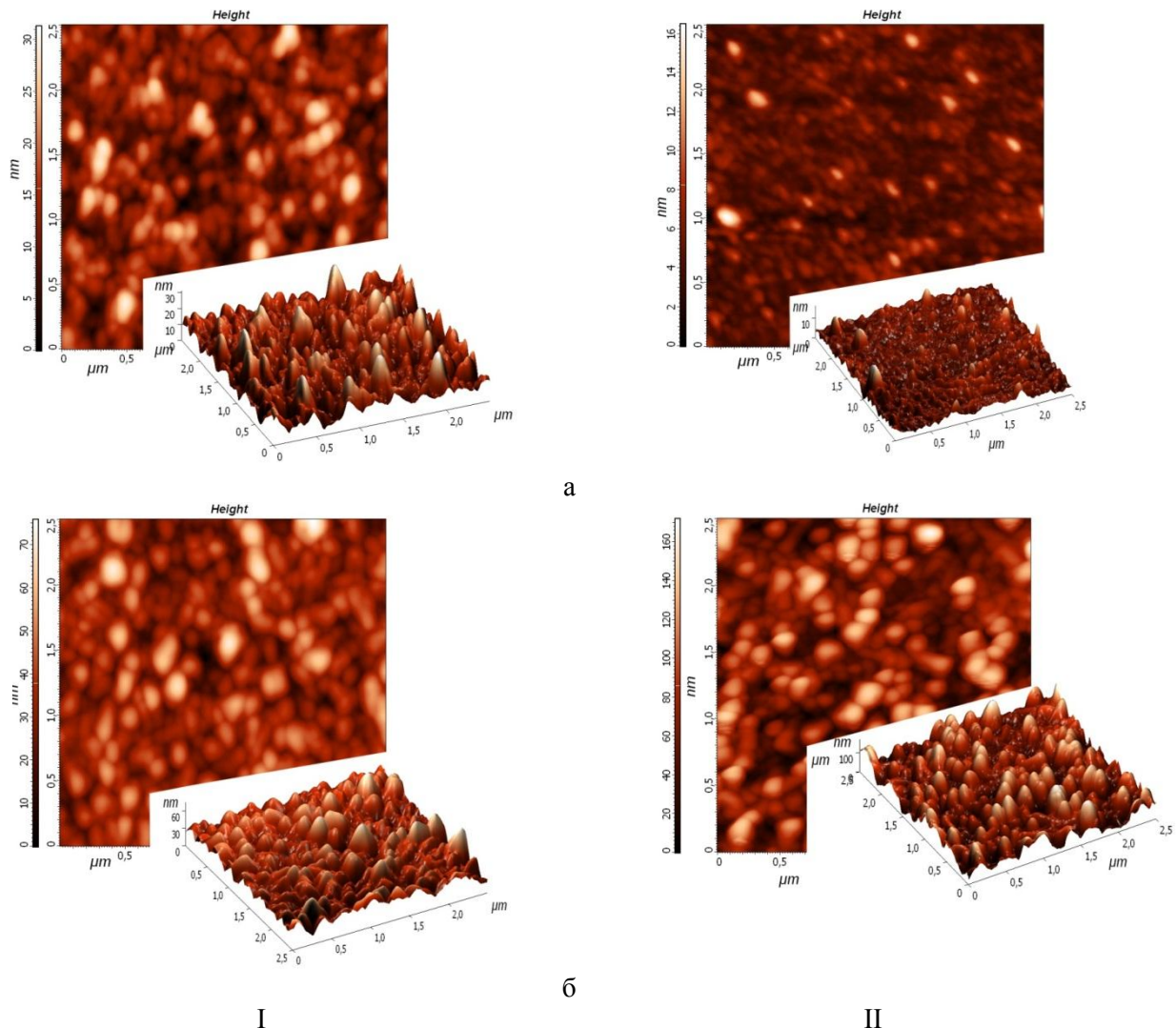


Рис.1. 3D і 2D АСМ-зображення конденсатів PbTe:Sb (I) та PbTe:Bi (II), отриманих на підкладках із полірованого скла при часі осадження  $\tau$ , с: 30-а; 75-б.  $T_B = 970$ К,  $T_{II} = 470$ К.



Структура і термоелектрині властивості парофазних конденсатів систем Pb-Sb-Te, Pb-Bi-Te на скляних підкладках

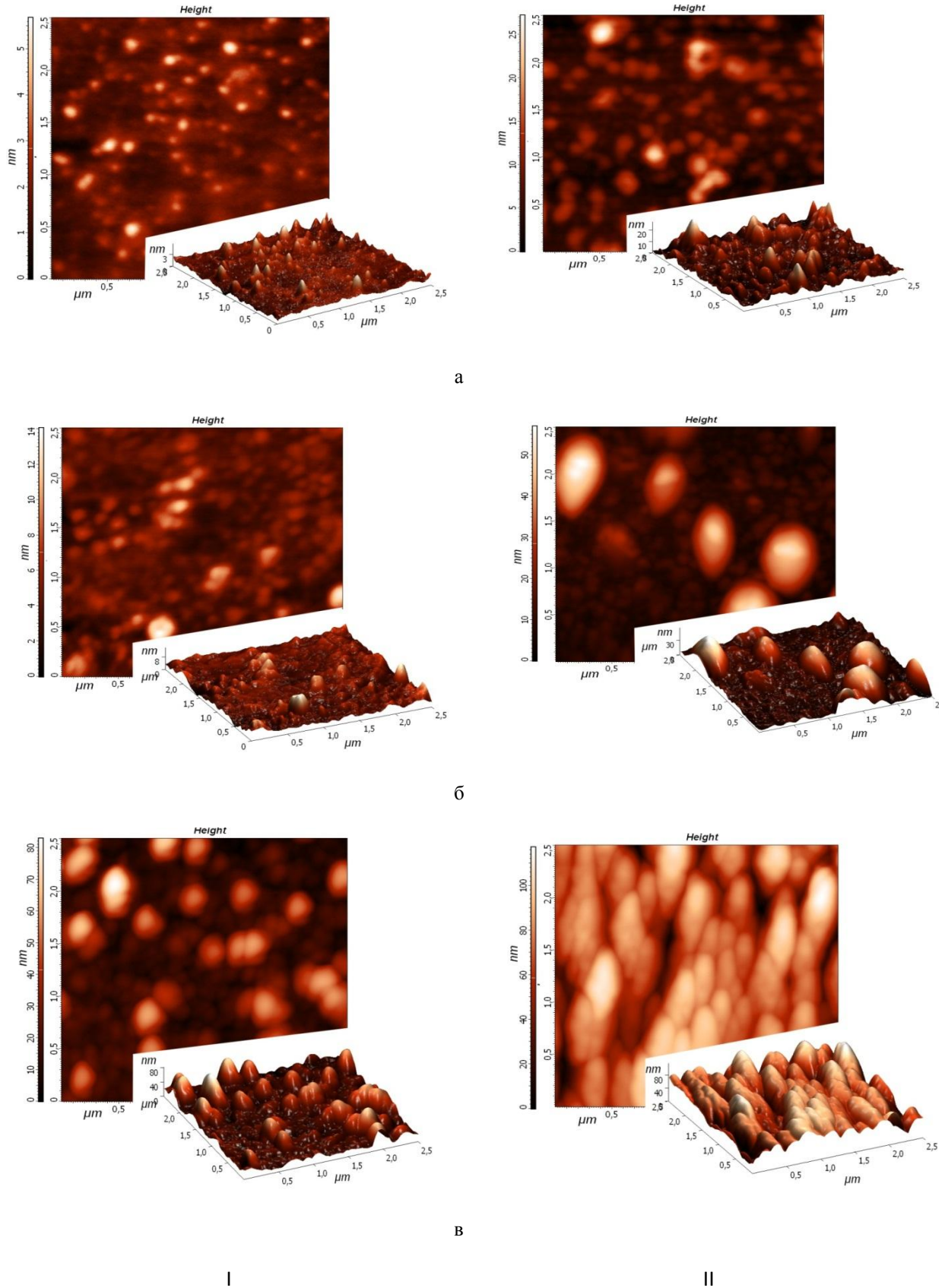


Рис.2. 3D і 2D АСМ-зображення конденсатів PbTe:Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (I) та PbTe:Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (II), отриманих на підкладках із полірованого скла при часі осадження  $\tau$ , с: 3-а; 10-б; 75-в.  
 $T_B = 970K$ ,  $T_{II} = 470K$ .

Зауважимо, що відповідно до зміни латеральних  $D_{CF}$  і нормальних  $h_{CF}$  середніх розмірів нанокристалітів і залежить середньоквадратична шорсткість  $S_q$  ріст величин  $D_{CF}$  і  $h_{CF}$  зумовлює збільшення  $S_q$  (табл.). При цьому найменшу шорсткість  $S_q=0,6$  нм мають парофазні конденсати, отриманих за малих  $\tau=3$  с часів осадження, що відповідає найбільш однорідній структурі (рис. 2, а).

**2.2. Термоелектричні властивості.** Характерною ознакою конденсатів за всіх технологічних факторів є наявність стабільного n- типу провідності з достатньо високою концентрацією носіїв  $n=(10^{18} - 10^{20}) \text{ см}^{-3}$  (рис. 3, б; рис. 4, б). При цьому леговані конденсати PbTe:Bi, PbTe:Sb завжди мають вищу концентрацію носіїв (рис. 3, б; рис. 4, б – криві 1) за відповідні тверді розчини PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, PbTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (рис. 3, б; рис. 4, б – криві 2) відповідно. Це зумовлює більші величини питомої електропровідності  $\sigma$  у легованих конденсатах (рис. 3, а; рис. 4, а – крива 1) у порівнянні із твердими розчинами (рис. 3, а; рис. 4, а – криві 2) і менші рухливості носіїв відповідно (рис. 3, в; рис. 4, в). Вражають при цьому «гігантські» значення коефіцієнтів Зеєбека, які для конденсатів твердих розчинів складають  $S=(800 - 1400) \text{ мВК}^{-1}$  (рис. 4, а – криві 2). Що стосується товщинних залежностей термоелектричних параметрів, то якщо питома електропровідність  $\sigma$  і концентрація носіїв  $n$  виявляють тенденцію до зростання із збільшенням товщини конденсатів (рис. 3, а, б; рис. 4, а, б), то рухливість носіїв  $\mu$  та коефіцієнт Зеєбека  $S$  при цьому зменшується за величиною (рис. 3, в, г; рис. 4, в, г).

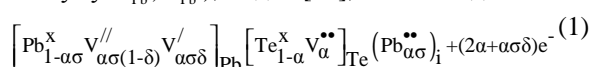
Відзначені товщинні зміни у кінетичних коефіцієнтів  $\mu$  і  $S$  пов'язані із концентраційною залежністю – зростанням концентрації електронів із товщиною за рахунок зменшення акцепторного впливу атмосферного кисню.

### III. Кристалохімія дефектної підсистеми

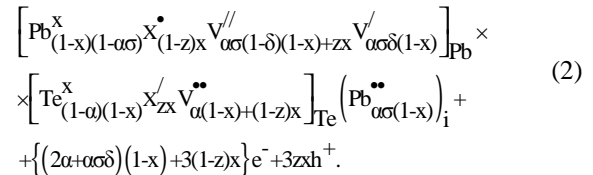
#### 3.1. Легований конденсат PbTe:Bi(Sb).

Донорний вплив домішок  $X=Bi$  (Sb) можна обґрунтувати враховуючи їх амфотерні властивості і кристалохімічні можливості розміщення як у катіонній ( $X^{2+} \rightarrow X_{Pb}^{1+}$ ), так і аніонній ( $X^{2-} \rightarrow X_{Te}^{1-}$ ) підградках основної матриці PbTe.

Зокрема кристалоквазіхімічна формула n-PbTe зі складним спектром точкових дефектів у катіонній підградці (одно- і двозарядні вакансії плюмбуму  $V_{Pb}'$ ,  $V_{Pb}''$ ), згідно [11], має вигляд:

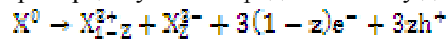


Беручи до уваги хімічну ідентичність елементів Sb і Bi, кристалоквазі-хімічна формула n-PbTe:X може бути представлена як:



Тут  $x$  – атомна частка  $X$ ,  $\alpha$  – величина початкового відхилення від стехіометрії на боці Pb,  $\delta$  – коефіцієнт диспропорціонування зарядового стану вакансій плюмбуму,  $\sigma$  – частка міжвузлових атомів плюмбуму,  $e^-$  – електрон,  $h^+$  – дірка, „/”, „•”, „x” – негативний, позитивний та нейтральний заряди відповідно,  $Z = \frac{[X^{2-}]}{[X^{2-}] + [X^{2+}]}$  – величина

диспропорціонування зарядового стану домішки:



Холлівська концентрація носіїв струму  $n_H$  в цьому випадку буде визначатися як:

$$n_H = A \left| (2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x) + 3(1-z)x - 3zx \right| \quad (3)$$

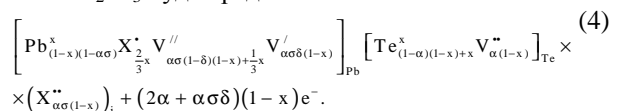
Тут  $A = \frac{2N}{a^3}$ ,  $N$ – число структурних одиниць

в елементарній комірниці,  $a$ – параметр ґратки.

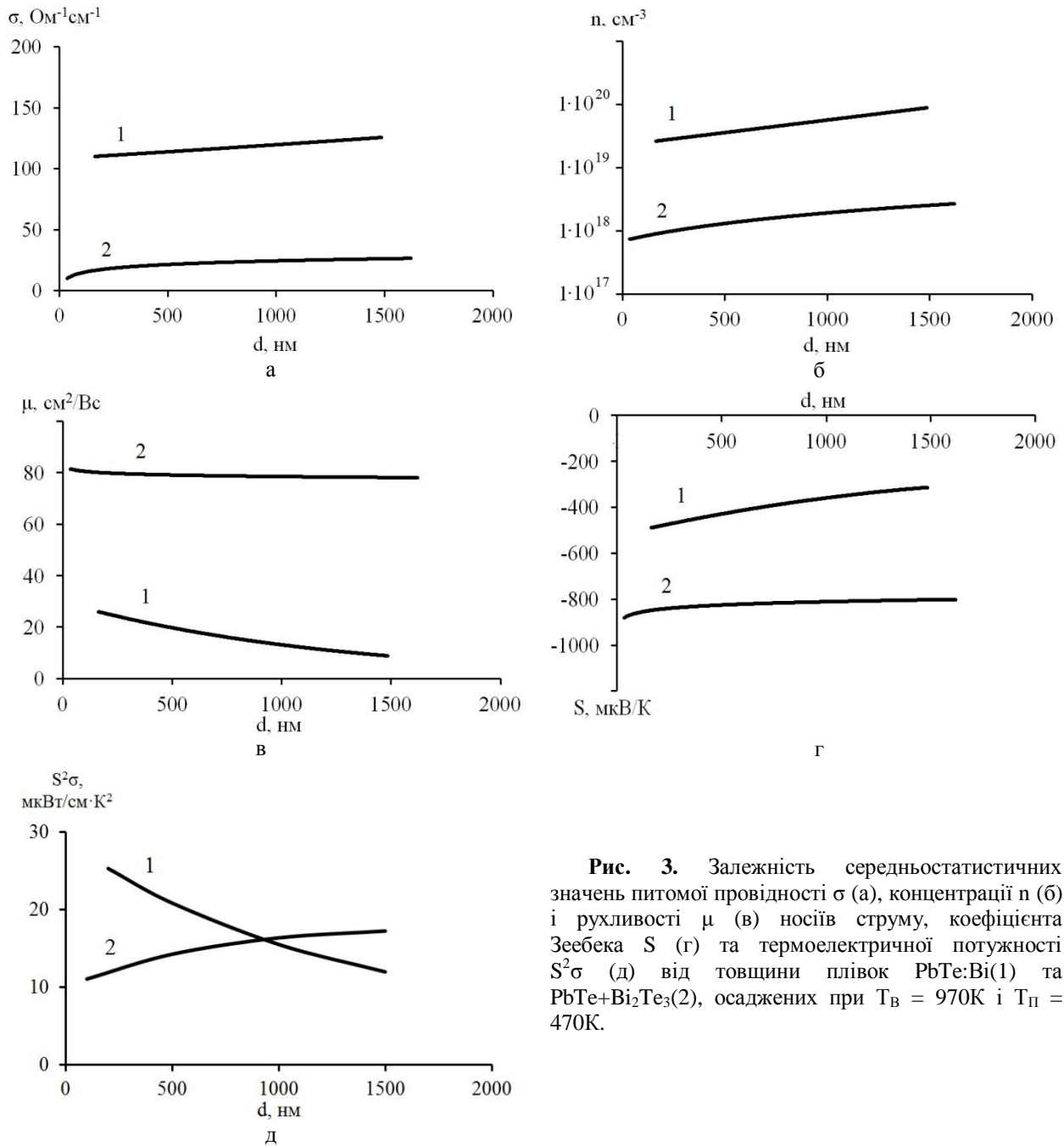
На рис. 5. представлені розрахунки залежності холлівської концентрації носіїв струму та концентрації точкових дефектів для PbTe:Sb від вмісту домішки та диспропорціонування зарядового стану атомів стибію. З розрахунку холлівської концентрації видно, що при значенні  $z < 0,5$  домішка чинить донорну дію ( $[Sb_{Pb}^{1+}] > [Sb_{Te}^{1-}]$ ), а при переважанні йонів стибію в позиціях телуру  $z > 0,5$  ( $[Sb_{Te}^{1-}] > [Sb_{Pb}^{1+}]$ ) – акцепторну.

При цьому домінуючими дефектами є йони стибію, вкорінені як у підґратку плюмбуму  $Sb_{Pb}^{1+}$ , так і в підґратку телуру  $Sb_{Te}^{1-}$  плюмбум телуриду, концентрація яких зростає зі збільшенням вмісту легуючої домішки [Sb]. Значний внесок у провідність вносять також двократно йонізовані вакансії плюмбуму  $V_{Pb}^{2-}$  та двозарядні вакансії телуру  $V_{Te}^{2+}$ , концентрація яких зростає зі збільшенням вмісту домішки. Аналогічні міркування характерні і для дії легуючого впливу атомів бісмуту.

**3.2. Тверді розчини PbTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> і PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.** Що стосується твердих розчинів n - PbTe -  $X_2Te_3$  ( $X = Bi, Sb$ ), то за умови  $X_2Te_3 \rightarrow X_{Te}^{1-} + Te^{2-}$  кристалоквазіхімічна формула n-PbTe- $X_2Te_3$  буде представлена як:



Структура і термоелектрині властивості парофазних конденсатів систем Pb-Sb-Te, Pb-Bi-Te на скляних підкадках



**Рис. 3.** Залежність середньостатистичних значень питомої провідності  $\sigma$  (а), концентрації  $n$  (б) і рухливості  $\mu$  (в) носіїв струму, коефіцієнта Зеебека  $S$  (г) та термоелектричної потужності  $S^2\sigma$  (д) від товщини плівок PbTe:Bi(1) та PbTe+Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>(2), осаджених при  $T_B = 970K$  і  $T_{II} = 470K$ .

При  $X_2Te_3 \rightarrow X^{2+} + Te_3^{4-}$  кристалоквазіхімічною формулою для n-PbTe-X<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> буде:

$$\left[ Pb_{(1-x)(1-\alpha\sigma)}^x X_{\alpha\sigma(1-\delta)(1-x)} V_{\alpha\sigma\delta(1-x)}' \right]_{Pb} \times \\ \times \left[ Te_{(1-\alpha)(1-x)+x}^x V_{\alpha(1-x)}'' \right]_{Te} (Pb_{\alpha\sigma(1-x)}^{\bullet\bullet})_i \left( Te_{\frac{1}{2}x}^x \right)_i + \\ + \{ (2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x) + x \} e^- \quad (5)$$

Тут  $x$  – мольна доля Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

Холлівська концентрація носіїв струму  $n_H$  у першому випадку (4) буде визначатися як:

$$n_H = A(2\alpha + \alpha\gamma\delta)(1-x) \quad (5)$$

а у другому (5) випадку:

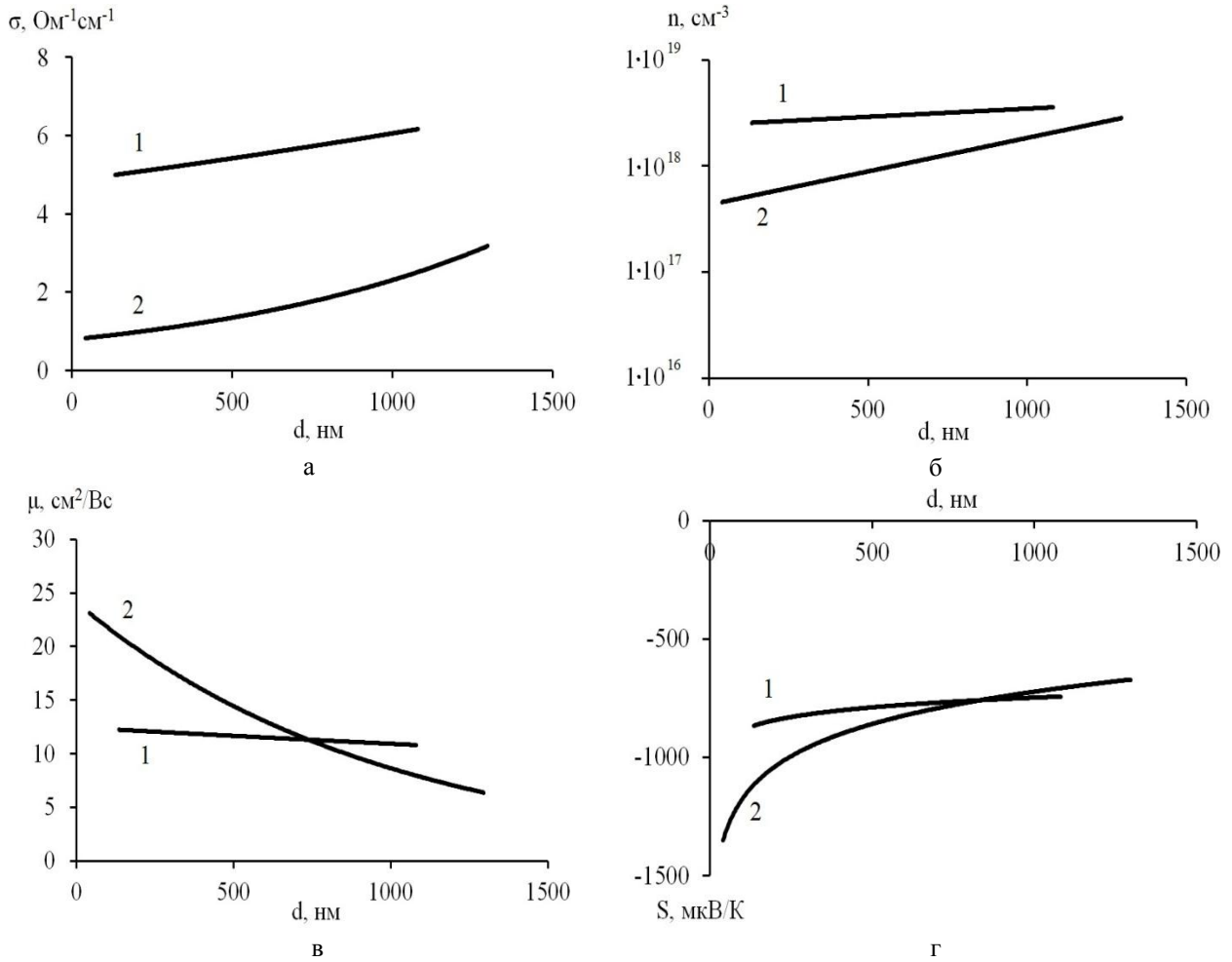
$$n_H = A((2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x) + x) \quad (6)$$

відповідно.

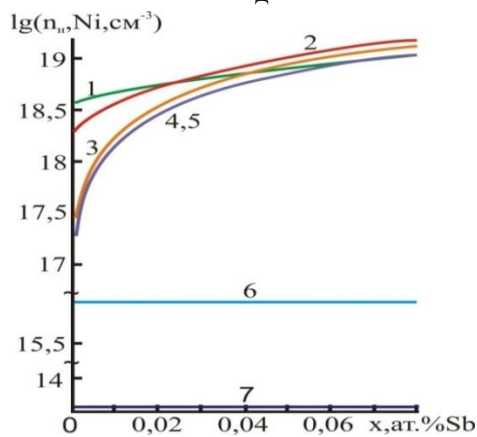
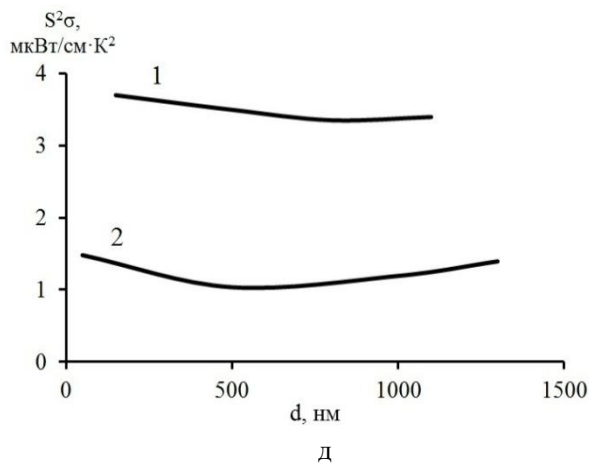
Деякі результати проведених розрахунків холлівської концентрації носіїв струму і концентрації домінуючих точкових дефектів представлено на рис. 6. У випадку заміщення позицій плюмбуму і утворення катіонних вакансій спостерігаємо незначне зменшення концентрації основних носіїв з ростом частки X<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ( $x$ ) (рис. 6, б – крива 1). При реалізації механізму II (заміщення позицій плюмбуму і утворення міжвузлового телуру) у n-PbTe- X<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> холлівська концентрація носіїв струму помітно зростає зі збільшенням величини  $x$  (рис. 6, а – крива 2).

Аналізуючи отримані результати щодо активної донорної дії X<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, можна зробити висновок про те, що на практиці має місце реалізація механізму II. Особливості, що спостерігаються у зміні

Структура і термоелектрині властивості парофазних конденсатів систем Pb-Sb-Te, Pb-Bi-Te на скляних підкадках



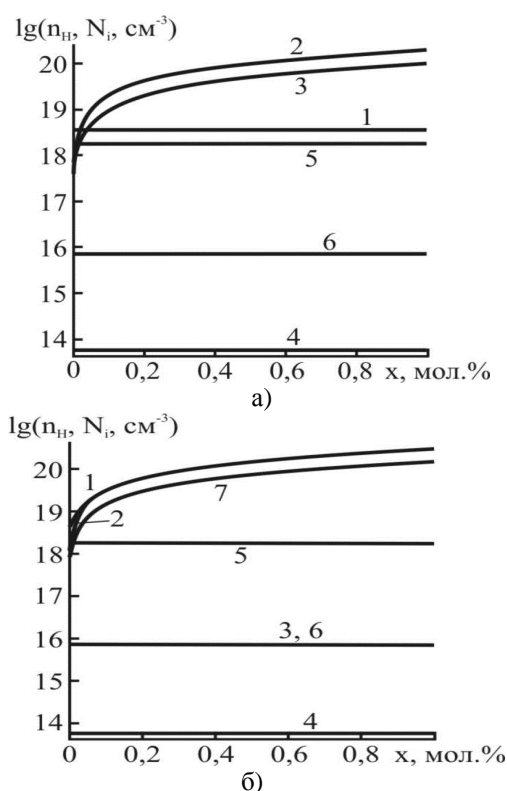
**Рис. 4.** Залежність середньостатистичних значень питомої провідності  $\sigma$  (а), концентрації  $n$  (б) і рухливості  $\mu$  (в) носіїв струму, коефіцієнта Зеебека  $S$  (г) та термоелектричної потужності  $S^2\sigma$  (д) від товщини плівок PbTe:Sb(1) та PbTe+Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>(2), осаджених при  $T_B = 970K$  і  $T_{II} = 470K$ .



**Рис. 5.** Залежність холлівської концентрації носіїв струму (1 –  $n_H$ ) та концентрації домінуючих точкових дефектів Ni для n-PbTe:Sb від вмісту домішки [Sb] ( $x$ ) при  $z = 0,45$ . Ni: 2 –  $[V_{Te}^{2+}]$ ; 3 –  $[Sb_{Pb}^+]$ ; 4 –  $[Sb_{Te}^-]$ ; 5 –  $[V_{Pb}^{2-}]$ ; 6 –  $[Pb_i^{2+}]$ ; 7 –  $[V_{Pb}^-]$ ; 8 –  $[Te_i^0]$ .



концентрації носіїв заряду пов'язані з характерними співвідношеннями між окремими точковими дефектами (рис. 6.). При цьому можна зробити висновок про те, що найбільший внесок у провідність дають домішкові дефекти  $X_{Pb}^+$  (рис. 6, а – крива 2), концентрація яких різко зростає з ростом вмісту  $X_2Te_3$ , а також катіонні вакансії  $V_{Te}^{2+}$ , концентрація яких змінюється незначно зі зміною складу твердого розчину (рис. 6, а – крива 5). Вклад  $V_{Pb}^{2-}$ ,  $V_{Pb}^-$ ,  $Pb_i^{2+}$  значно менший (рис. 6, а – криві 3, 4, 6). Міжвузловий телур  $Te_i^0$  має значну концентрацію, яка зростає з ростом  $x$  (рис. 6, а – крива 7), однак він не впливає на величину  $n_H$ .



**Рис. 6.** Залежність холлівської концентрації носіїв струму (1 –  $n_H$ ) та концентрації домінуючих точкових дефектів (2-7 –  $N_i$ ) для кристалів n-PbTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> від складу твердого розчину ( $x$ ) за умови реалізації механізму I (а) та механізму II (б). 2 –  $[Sb_{Pb}^+]$ ; 3 –  $[V_{Pb}^{2-}]$ ; 4 –  $[V_{Pb}^-]$ ; 5 –  $[V_{Te}^{2+}]$ ; 6 –  $[Pb_i^{2+}]$ ; 7 –  $[Te_i^0]$ .

## Висновки

1. Проведено комплексні дослідження процесів структуроутворення і термоелектричних властивостей парофазних конденсатів PbTe:Sb, PbTe:Bi та PbTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, отриманих за різних часів осадження пари  $\tau = (3-75)$ с на поліровані скляні підкладки.
2. Показано, що має місце реалізація росту окремих нанокластерів за механізмом Фольмера-Вебера із етапами їх нуклеації, агрегування та коалесценції.
3. Встановлено зростання латеральних  $D_{CF}$  розмірів нанокластерів та їх висот  $h_{CF}$  із часом осадження у межах  $D_{CF}=(30-300)$ нм,  $h_{CF}=(2-70)$ нм як і середньоквадратичної шорсткості  $S_q=(0,6-30)$ нм. відповідно.
4. Термоелектричні параметри конденсатів визначаються їх товщиною та хімічним складом: найбільшу концентрацію  $n_H$  і провідністю  $\sigma$  мають леговані плівки PbTe:Sb, PbTe:Bi, а найбільшим коефіцієнтом Зеебека характеризуються структури на основі твердих розчинів PbTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>  $S=(200-1400)$  мкВ/К.
5. Донорний вплив домішок Sb і Bi, а також Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> і Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> у твердих розчинах на основі плюмбум телуриду пояснено кристалохімічним механізмом заміщення атомами (стібію) плюмбуму в катіонній підгратці PbTe ( $Sb^{3+} \rightarrow Sb_{Pb}^{1+}$ ;  $Bi^{3+} \rightarrow Bi_{Pb}^{1+}$ ) відповідно.

Робота виконана згідно наукових проектів НАН України (реєстраційний номер 0113U000185), ДФФД МОН України (реєстраційний номер 0113U003689)

**Фреїк Д.М.** – заслужений діяч науки і техніки України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри;  
**Яворський Я.С.** – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник.  
**Мудрий С.І.** – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики металів.  
**Криськов Ц.А.** – професор, кандидат фізико-математичних наук, завідувач кафедри фізики;

- [1] В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запихляк, Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів (Плай, Івано-Франківськ, 2000).
- [2] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова, Полупроводниковые материалы на основе соединений  $A^{IV}B^{VI}$  (Наука, Москва, 1975).
- [3] Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкина, Л.В. Порецкая, Е.Н. Скуднова, Л.Е. Шелимова. Полупроводниковые соединения, их получение и свойства (Наука, Москва, 1967).
- [4] С.П. Зимин, Е.С. Горлачев. Наноструктурированные халькогениды свинца: монография (ЯрГУ, Ярославль 2011).



- [5] Д.М. Фреїк, М.А. Галушак, Л.И. Межиловская. Физика и технология полупроводниковых пленок (Вища школа, Львів. 1988).
- [6] Д.М. Фреїк, Я.С. Яворський, І.С. Біліна, П.М. Литвин, І.М. Ліщинський, В.Б. Марусяк, Фізика і хімія твердого тіла, 13(4), 934 (2012).
- [7] Д.М. Фреїк, Я.С. Яворський, Б.С. Дзундза, І.В. Горічок, Л.Й. Межиловська, Фізика і хімія твердого тіла, 12(3) 633 (2011).
- [8] Д.М. Фреїк, Я.С. Яворський, П.М. Литвин, І.С. Біліна, І.М. Ліщинський, В.Б. Марусяк, Фізика і хімія твердого тіла, 14(2), 436 (2013).
- [9] Я.С. Яворський, Фізика і хімія твердого тіла, 14(2) 427 (2013).
- [10] Д.М. Фреїк, Б.С. Дзундза, Я.С. Яворський, О.Б. Костюк, Т.С. Люба, Термоелектрика, 3, 52 (2013).
- [11] В.М. Бойчук, О.В. Ткачик, Л.В. Туровська, Н.І. Дикун, Фізика і хімія твердого тіла, 8(2), 366 (2007).

D.M. Freik<sup>1</sup>, Ja.S. Yavorskyj<sup>1</sup>, S.I. Mudryj<sup>2</sup>, C.A. Kryskov<sup>3</sup>

## Structure and Thermoelectric Properties of Pb-Sb-Te, Pb-Bi-Te Vapor-Phase Condensates on Glass Substrates

<sup>1</sup>Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University

57, Shevchenko Str., 76018, Ivano-Frankivsk, Ukraine, E-mail: [freik@pu.if.ua](mailto:freik@pu.if.ua)

<sup>2</sup>Ivan Franko Lviv National University, Str. Cyril and Methodius, 8, Lviv, 79005, Ukraine

<sup>3</sup>Ivan Ogijenko Kamenetz-Podolsk National University,

Str. Ogijenko, 61, c. Kamenetz-Podolsk, 32300, Ukraine, e-mail: [fizkaf@ua.fm](mailto:fizkaf@ua.fm)

The results of ACM- research of processes of structure and thermoelectric properties of vapor-phase condensates doped by Sb and Bi Lead telluride and solid solutions PbTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, deposited on substrates of polished glass have been proposed. The influence of the deposition time  $\tau = (3-75)$  s with (thick condensate ) on the characteristics of individual nanoformation and change of thermoelectric parameters. It is shown that the main mechanism of nucleation is Folmera –Weber mechanism of individual nanoclusters formation and implementation processes nukleatsiy, aggregation and koalestsentsiy. A significant impact of donor impurities Sb and Bi and "giant" value of Seebeck coefficient  $S = (800-1400)$  mV/K of solid solutions has been found. A crystal doping and mechanisms of formation of solid solutions of the studied condensates have been proposed. Specified on the dominance of substitution of cationic impurities of the crystal lattice of PbTe ( $Sb^{3+} \rightarrow Sb_{Pb}^{1+}$ ,  $Bi^{3+} \rightarrow Bi_{Pb}^{1+}$ ).